

Luminescent material and discharge lamp and cathode ray tube containing the same

Publication number: JP49077893

Publication date: 1974-07-26

Inventor:

Applicant:

Classification:

- international: C09K11/62; C09K11/08; C09K11/64; C09K11/80; H01J29/20; H01J61/44; C09K11/62; C09K11/08; C09K11/64; C09K11/77; H01J29/20; H01J61/38; (IPC1-7): C09K1/68

- european: C09K11/08; C09K11/08D

Application number: JP19730122941 19731102

Priority number(s): NL19720014862 19721103

Also published as:



US4837481 (A1)
US4441049 (A1)
US4382207 (A1)
US4216408 (A1)
NL7214862 (A)

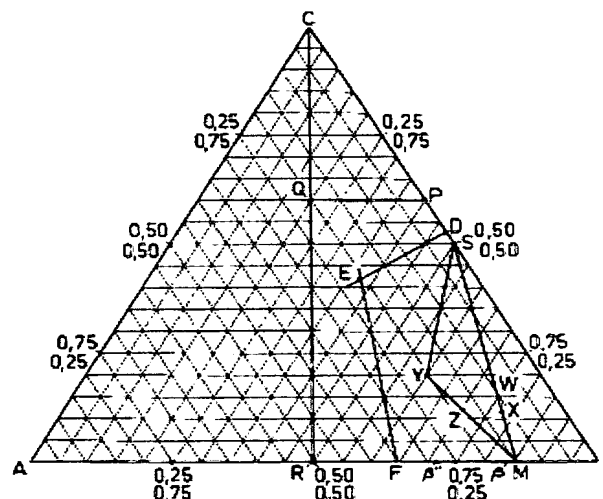
more >>

Report a data error he

Abstract not available for JP49077893

Abstract of corresponding document: **US4216408**

A luminescent screen provided with a luminescent material having the hexagonal crystal structure, which material is an aluminate, a gallate or an aluminate gallate. The crystal structure of the luminescent material corresponds to that of at least one of the compounds beta - aluminium, beta "-alumina and the hexagonal ferrites. The luminescent material is activated by at least one of the elements manganese, europium, lead, thallium, cerium, indium, terbium, dysprosium and bismuth and is a ternary compound whose composition can be represented in the ternary phase diagram ABC in which A represents at least one of the oxides $1/4\text{Na}_2\text{O}$, $1/2\text{K}_2\text{O}$, $1/2\text{Rb}_2\text{O}$, $1/2\text{Cs}_2\text{O}$, CaO , SrO , BaO , $1/2\text{La}_2\text{O}_3$, $1/2\text{Ce}_2\text{O}_3$, $1/2\text{Tb}_2\text{O}_3$, $1/2\text{Dy}_2\text{O}_3$, $1/2\text{Bi}_2\text{O}_3$, EuO , PbO , $1/2\text{Ti}_2\text{O}$ and $1/2\text{In}_2\text{O}$, in which B represents at least one of the oxides Al_2O_3 and Ga_2O_3 in which up to 25 mol. % of the oxides denoted by B may be replaced by Sc_2O_3 and in which C represents at least one of the oxides MgO , ZnO , BeO , $1/2\text{LiAlO}_2$ and $1/2\text{LiGaO}_2$. The content of A is more than zero and less than that of B and the content of C is more than zero and less than 0.6.



Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

⑬日本国特許庁
特許公報

⑭特許出願公告
昭52-22836

⑮ Int.Cl.² 識別記号 ⑯日本分類 庁内整理番号 ⑰公告 昭和52年(1977) 6月20日
C 09 K 11/46// 13(9) C 114.9 7433-4A
H 01 J 29/20 99 F 03 7013-54
H 01 J 61/44 93 D 312 7135-51 発明の数 10

(全 25 頁)

1

2

⑱発光材料

⑲特 願 昭 48-122941

⑳出 願 昭 48(1973)11月2日

公 開 昭 49-77893

⑳昭 49(1974)7月26日

優先権主張 ㉑1972年11月3日㉒オランダ国㉓7214862

㉔発 明 者 ユーディスク・マリヌス・ペーテル・ヤン・フェルステーゲン
オランダ国アイントーフェン・エマシングル29

同 ヨハネス・ゴードフリッツ・フェル・リースドンク

同所

同 エミール・ベトルス・ジュリアン・デ・メーステル

同所

同 ヴィルヘルム・ヒューベルツ・マルチヌス・マリーア・フアン・ド・スピーケル

同所

同 ヨハネス・ゲラルズ・ベリート

同所

㉕出 願 人 エス・ペー・フィリップス・フルーイランベンフアブリケン

同所

㉖代 理 人 弁理士 杉村曉秀 外1名

㉗特許請求の範囲

1 アルミン酸塩、ガリウム酸塩又はガリウム酸アルミン酸塩の六方晶形構造を有する発光材料において、前記発光材料の結晶構造が化合物β-アルミナ、β'-アルミナ及び六方結晶フェライトの中の少なくとも一つの結晶構造に相当し、

前記発光材料が元素マンガ、ユーロビウム、鉛、タリウム、セリウム、インジウム、テルビウ

ム、ジスプロシウム及びビスマスの中の少なくとも一つの元素により活性化され、

前記発光材料が組成を三元状態図ABCで表わすことができる三元化合物であり、前記状態図中

5 のAは酸化物 $\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\frac{1}{2}\text{K}_2\text{O}$ 、 $\frac{1}{2}\text{Rb}_2\text{O}$ 、 $\frac{1}{2}\text{Cs}_2\text{O}$ 、CaO、SrO、BaO、 $\frac{1}{2}\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\frac{1}{2}\text{Ce}_2\text{O}_3$ 、 $\frac{1}{2}\text{Tb}_2\text{O}_3$ 、 $\frac{1}{2}\text{Dy}_2\text{O}_3$ 、 $\frac{1}{2}\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、EuO、PbO、 $\frac{1}{2}\text{Tl}_2\text{O}$ および $\frac{1}{2}\text{In}_2\text{O}$ の中の少なくとも一つの酸化物を表

10 わし、Bは酸化物 Al_2O_3 及び Ga_2O_3 の中の何れか一つの酸化物を表わしBで表わされる酸化物の25モル%までを Sc_2O_3 により置換することができ、かつCは酸化物 MgO 、 ZnO 、 BeO 、

15 $\frac{1}{2}\text{LiAlO}_2$ 及び $\frac{1}{2}\text{LiGaO}_2$ の中の少なくとも一つの酸化物を表わし、Aの含量は0以上0.6以下含量以下であり、かつCの含量は0以上0.6以下であり、マンガ濃度は酸化物B及びCの全金属原子数に関し計算して10原子%を超えることなく、マンガは酸化物Cの金属を部分的に又は完全に置換しかつ又マンガ濃度が置換に利用し得る酸化物Cの金属原子の量より大なる場合酸化物Bの金属の一部を置換して成ることを特徴とする発光材料。

2 三元状態図ABCのBの濃度がCの濃度の0.9倍以上でありかつBの濃度がAの濃度の1.85倍以上であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の発光材料。

3 発光材料が状態図の三角形の上又は中に位置する組成を有し、前記三角形の頂点がC、B及びA、6Bそれ自体を除いて化合物C、B、2A2C、6B及びA、6Bにより構成されていることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の発光材料。

4 三元状態図ABCの酸化物Cが MgO であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の発光材料。

5 三元状態図ABCの酸化物Bの少なくとも75モル%が Al_2O_3 でありかつ発光材料が元素

ユーロビウム、セリウム、タリウム、鉛、インジウム及びテリビウムの中の1種又は2種以上の元素により活性化されることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の発光材料。

6 三元状態ABCの酸化物Bの少なくとも25モル％が Al_2O_3 でありかつ発光材料をマンガンを含有する発光スクリーンを備えて成ることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の発光材料。

7 三元状態ABCの酸化物Bの少なくとも75モル％が Ga_2O_3 でありかつ発光材料がマンガンを含有する発光スクリーンを備えて成ることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の発光材料。

8 特許請求の範囲第1項記載の発光材料を含有する発光スクリーンを備えて成ることを特徴とする低圧水銀蒸気放電灯。

9 特許請求の範囲第1項記載の発光材料を含有する発光スクリーンを備えて成ることを特徴とする高圧水銀蒸気放電灯。

10 特許請求の範囲第1項記載の発光材料を含有する発光スクリーンを備えて成ることを特徴とする陰極線管。

発明の詳細な説明

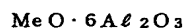
本発明はアルミン酸塩、ガリウム酸塩(gallate)又はガリウム酸アルミン酸塩(aluminate gallate)の六方晶系構造を有する発光材料に関する。更に本発明はかかる発光材料を含有する発光スクリーンを備えた水銀蒸気放電灯及び陰極線管、及び発光材料の製造方法にも関するものである。

スピネル結晶構造(立方晶対称)を有するガリウム酸塩及びアルミン酸塩の中でマンガンを活性化剤として使用できることが既に知られている。特にマンガンを活性化ガリウム酸マグネシウム($MgGa_2O_4$)は著しく有効な発光材料で紫外放射線又は電子による励起で約510nmの波長のスペクトルで最大の強い緑色発光を有する(米国特許第3,407,325号明細書参照)。

オランダ国特許出願第6702017号には、ガリウムをアルミニウムにより部分的に置換したスピネル構造を有する発光性のマンガンを活性化ガリウム酸マグネシウムを記載している。この置換は発光材料の性質、特に紫外放射線による励起による光束の温度依存性に好ましい影響を与える。

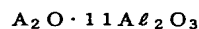
スピネル構造を有するマンガンを活性化アルミン酸塩(例えば $MgAl_2O_4$ 及び $ZnAl_2O_4$)は電子により励起された場合のみ有効な発光材料である[エフ・エー・クレエガー(F.A. Kröger)著、Some Aspects of the Luminescence of Solids, 1948年参照]。

次式



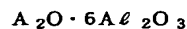
(式中のMeはカルシウム、ストロンチウム及びバリウムより成る一種又は二種以上のアルカリ土金属を示す)により定義されるアルミン酸塩は、励起を適当に選択する場合満足な発光性質を現わすことができる。これらのアルミン酸塩は六方晶対称を有する結晶性化合物である。これらの化合物はいわゆる六方晶系フェライト群の化合物(例えばマグネトプランバイト構造を有する $BaO \cdot 6Fe_2O_3$)に類似した結晶構造を有する。マンガンを含有するこれらの六方晶系アルミン酸塩の活性化は前記刊行物で知られており且つ電子により励起される場合にのみ有効に発光する材料を与える。紫外線により励起される場合に有効な発光材料は六方晶系アルミン酸塩を二価ユーロビウムで活性化する場合に得られる(オランダ国特許願第6715823号参照)。更に米国特許第3502592号明細書には、ユーロビウム並びにテルビウムによる六方晶系アルミン酸塩の活性化を記載している。

クレエガーの前記刊行物には、次式



(式中Aはナトリウム、カリウム及びリチウムより成るアルカリ金属の一つの金属を示す)により定義されるマンガンを活性化アルミン酸塩の電子による励起を記載している。ナトリウム及びカリウム化合物は、同様に六方晶系フェライトの結晶構造に密接に関連するβ-アルミナの六方晶系結晶構造を有する。前記刊物は立方晶形結晶構造を有し且つ少なくとも部分的にスピネル結晶より成るアルミン酸リチウムについて記載している。

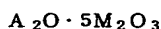
米国特許第3,577,350号明細書には、次式



(式中のAはナトリウム及び/又はカリウムを示す)で定義される化合物のユーロビウム及びマンガンを含有する活性化を記載している。これら材料の大部分は屢々β'-アルミナで表わされ且つ式

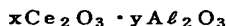
$A_2O \cdot 5Al_2O_3$ により一般に定義される β -アルミナの低温変態(同様に六方晶系)より恐らく成るものである。

マンガン活性化アルミン酸塩、ガリウム酸塩及びガリウム酸アルミン酸塩は、米国特許第 3,576,757 号明細書により既に知られている。これら発光材料の基本格子は次式



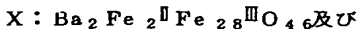
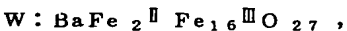
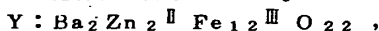
(式中のAはリチウム、ナトリウム及び/又はカリウム、Mはアルミニウム及び/又はガリウムを示す)により定義される。この式によるリチウム化合物はスピネル構造を有することが知られている。この式によるナトリウム及びカリウム化合物は恐らく β'' -アルミナの構造を有する。

英国特許第 1,191,014 号明細書には次式



(式中のx:y比は1:8~1:13の範囲内である)で定義される β -アルミナ構造を有する化合物の発光を記載している。これらの材料は更に活性剤としてマンガンより成ることができる。

前述の六方晶系フェライト群は、密に関連した結晶構造を有する大多数の化合物より成る。特性Mにより屢々表わされる前述の $BaO \cdot 6Fe_2O_3$ (マグネトブランバイト構造を有する)に加うるに、単位セルがそれた構造を有する層により一諸に連結されたスピネルブロックから構成されている多数の三元化合物が知られている。例えば $Fe^{II}Fe_2^{III}O_4$ のスピネルブロックは特性Sにより表わされる。それに構造を有する前記層は大なる陽イオン(0.9 Å以下でないイオン半径)、例えばバリウムを混入している。これらの化合物を特性によつて示すことは一般に行われている。例えば下記化合物が知られている。



[ブラウン(Braun)による報文、Philips Research Reports 12(1975、第491-548頁参照)。この一連の化合物は多数のいわゆるポリ型により著しく伸長することができる。これらすべてのポリ型は化合物Y、M及びSの組合せにより形成されている[コーン及びエックハート(Kohn and Eckert)による次の文献参照、Zeitschrift

fur Kristallographie, 119(1964)、第454~464頁 J. Applied Physics, 35 巻3, part II(1964)第968頁、J. Applied Physics, 36 巻3, part II(1965)第1171頁]。更に同様なポリ型が β -アルミナ(及び又 β'' -アルミナ)から得られることが知られている。 β -アルミナと同様に誘導されるポリ型は六方晶系フェライトに僅か類似している。スピネルSは前述した種類の構造に属しない。この理由は立方晶対称を有するからである。

本発明に導いた実験で、本発明者等は前述の化合物Y、X、W及びZ及び更にポリ型において、僅かな二価イオン(Fe^{II} , Zn^{II} , Co^{II})が Mg^{II} により置換され且つ三価イオン(Fe^{III})が Al^{III} 及び/又は Ga^{III} により置換される場合、多数の新規な化合物が得られることを見出した。その際、六方晶系結晶構造(六方晶系フェライトの構造に類似)は維持される。更に、結晶構造が維持されている β -アルミナ及び β'' -アルミナのポリ型においてアルミニウムをガリウムによつて完全に置換するか部分的に置換するかによつて、新規な化合物を同様に得ることができることを見出した。

本発明のアルミン酸塩、ガリウム酸塩又はガリウム酸アルミン酸塩より成る六方晶系結晶構造を有する発光材料は、発光材料の結晶構造が化合物 β -アルミナ、 β'' -アルミナ及び六方晶系フェライトの中の少なくとも一つの結晶構造に相当し、前記発光材料が元素マンガン、ユーロビウム、鉛、タリウム、セリウム、インジウム、テルビウム、ジスプロシウム及びビスマスの中の少なくとも一つの元素により活性化され、前記発光材料が組成を三元状態図ABCにより表わすことができる三元化合物であり、前記状態図において、Aは酸化物 $\frac{1}{2}Na_2O$, $\frac{1}{2}K_2O$, $\frac{1}{2}Rb_2O$, $\frac{1}{2}Cs_2O$, CaO , SrO , BaO , $\frac{1}{2}La_2O_3$, $\frac{1}{2}Ce_2O_3$, $\frac{1}{2}ThO_2O_3$, $\frac{1}{2}Dy_2O_3$, $\frac{1}{2}Bi_2O_3$, EuO , PbO , $\frac{1}{2}Te_2O_3$ 及び $\frac{1}{2}In_2O_3$ の中の少なくとも一つの酸化物を表わし、Bは酸化物 Al_2O_3 及び Ga_2O_3 の中の何れか一つの酸化物を表わし、Bで表わされる前記酸化物の25モル%までを Sc_2O_3 により置換することができCは酸化物 MgO , ZnO , BeO , $\frac{1}{2}LiAlO_2$ 及び $\frac{1}{2}LiGaO_2$ の中の少なくとも一つの酸化物を示し、Aの含量は0以上でBの含量より以下であり且つCの含量は0以上で0.6以下であり、マンガ

ン濃度は酸化物B及びCの金属原子の全数に関し計算して10原子%を越えることなく、マンガンは酸化物Cの金属を部分的に又は完全に置換し、且つ又マンガン濃度が置換のため利用し得る酸化物Cの金属原子の量より大きい場合酸化物Bの金属の一部を置換して成ることを特徴とする。

本発明の発光材料はアルミニウム及び／又はガリウムをスカンジウムにより最大25モル%まで置換することができる発光アルミン酸塩、ガリウム酸塩又はガリウム酸アルミン酸塩より成る。スカンジウムによるアルミニウム及び／又はガリウムの少量の置換は、一般に発光材料の発光性に殆んど影響を与えず特別な利点をも与えない。高価な元素スカンジウムの使用はいつそう望ましくない。この理由は高価な発光材料が得られるからである。アルミニウム及び／又はガリウムの25モル%以上をスカンジウムで置換する場合、低い輝度又は光束の故にあまり実用上適当でない材料が得られる。本発明の発光材料の結晶構造は一方では六方晶系のフェライト、他方では β -アルミナ及び β'' -アルミナの結晶構造に密接に関係している。本発明の発光材料は、組成を頂点A、B及びCを有する三成分状態図で表わすことができる三成分化合物である。この場合Aは大なる陽イオンから成る酸化物である。Aには酸化物 $\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\frac{1}{2}\text{K}_2\text{O}$ 、 $\frac{1}{2}\text{Rb}_2\text{O}$ 、 $\frac{1}{2}\text{Cs}_2\text{O}$ 、 CaO 、 SrO 、 BaO 、 $\frac{1}{2}\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\frac{1}{2}\text{Ce}_2\text{O}_3$ 、 $\frac{1}{2}\text{Tb}_2\text{O}_3$ 、 $\frac{1}{2}\text{Dy}_2\text{O}_3$ 、 $\frac{1}{2}\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 EuO 、 PbO 、 $\frac{1}{2}\text{Tl}_2\text{O}$ 、及び $\frac{1}{2}\text{In}_2\text{O}_3$ の中の1種又は2種以上の酸化物を選択できることを見出した。Aは小さい二価イオンより成る酸化物である。Cには酸化物 MgO 、 ZnO 、 BeO 、 $\frac{1}{2}\text{LiAlO}_2$ 及び $\frac{1}{2}\text{LiGaO}_2$ の中の1種又は2種以上の酸化物を選択することができる。Bは Al_2O_3 及び／又は Ga_2O_3 で示される。「三元化合物」とは前記の各群A、B及びCからの少なくとも一つの酸化物より成る化合物を意味するものとする。更に1種又は2種以上の群A、B及びCからの1種以上の酸化物より成る化合物は、本発明において同様に三元素であるものとする。

前記六方晶系結晶構造を有する化合物は状態図で、条件 $0 < [A] < [B]$ 及び $0 < [C] < 0.6$ により限定された領域内に見出されている。これらの不等式で[A]、[B]及び[C]は夫々酸化物A、B及びCの濃度又はモル分率を表わす

($[A] + [B] + [C] = 1$)。

本発明者等は新規化合物を1種又は2種以上の元素のマンガン、ユーロビウム、鉛、タリウム、セリウム、インジウム、テルビウム、ジスプロシウム及びビスマスにより活性化することができ、有効な発光材料を得られることを見出した。活性剤Eu、Pb、Tl、Ce、In、Tb、Dy及びBiは酸化物Aの一部を形成する。後者の活性剤濃度は酸化物Aが全く活性剤酸化物より成るほど大であることができる。従つて例えば物質 $\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ は以後セリウム活性化化合物と考えることができる。マンガン濃度は酸化物B及びCの金属元素の全数に関して計算して10原子%以上ではない。マンガンは酸化物Cの金属を全く又は部分的に置換し且つ又マンガン濃度が置換に利用することができる酸化物Cの金属原子の量より大である場合酸化物Bの金属原子の一部が置換されるものと仮定する。活性剤は少なくとも材料が発光性を示す大きさである。多くの場合、酸化物Cの金属の0.01原子%がマンガンの置換される場合、及び／又は酸化物Aの0.1モル%が1種又は2種以上の他の活性剤元素の酸化物より成る場合有効な発光を生ずる。

次に本発明を図面につき詳細に説明する。

三元状態図ABCを表わし頂点A、B及びCを有する第1図において、酸化物A、B及びCより形成されるすべての化合物は点によつて表わすことができる。図において二元化合物は辺AB、BC及びAC上に見出され、三元化合物は三角形ABCの中に位置する。三角形上の点は酸化物A、B及びCの濃度に関して所定化合物を一様に表わすことが注目される。群A、B及びCからの何れの酸化物が化合物に存在するか勿論決められない。種類の化合物は第1図の特性により示され、一方既に知られたフェライトに相当する組成を有する化合物はこれらフェライトが既に知られている同様な特性により示される。立六方晶構造を有し、且つスピネル構造を有するフェライトに類似した組成を有する化合物は点Sで示される。マグネトブラナイトに類似の組成を有する化合物は点Mで示される。更に既に知られている三元フェライトY、W、X及びZに類似の化合物Y、W、X及びZが示されている。最後に辺AB上の点 β 及び β'' は夫々 β -アルミナ及び β'' -アルミナ、及びそれ

らに類似のガリウム酸塩を示す。

本発明者等は本発明に係る発光化合物が化合物 Y, M 及び S の組合せにより決まる領域 (それらすべてのものが三角形 YMS 上及びその内側に位置する) より大なる領域を占めることを見出した。又本発明者等は、六方晶形フェライト、 β -アルミナ又は β'' -アルミナに類似の六方晶形結晶構造を有する組成物を、三角形 YMS の外側に見出した。これは酸化物 A, B 及び C の含量により満足される前述の条件で示される。これらの条件から本発明発光材料は、第 1 図において、組成が四角形 RBPQ の辺上の点により表わされた化合物を除く前記四角形内の領域となる。

本発明に係る発光材料の組成に与えられた前述の条件に加えて、前述の如く、これらの発光材料は六方晶形フェライト又は β -アルミナ又は β'' -アルミナの結晶構造に関連する六方晶形結晶構造を有しなければならない。四角形 RBPQ 内の組成を有する化合物の結晶構造は既に知られている X 線回折法によつて決められる。本発明に係る発光材料に対して、六方晶形構造の特性を有する次式

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3a^2} (h^2 + hk + k^2) + \frac{b^2}{c^2}$$

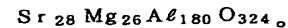
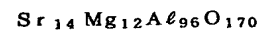
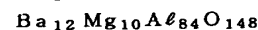
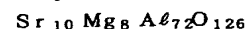
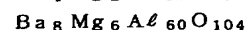
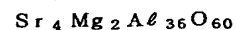
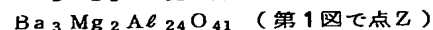
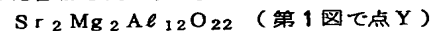
により表わすことができる粉末線図が得られる。ほぼ同じ値、即ちすべての六方晶形フェライトに対して 5.85 ~ 5.90 Å を有する結晶軸 a が既に知られている六方晶形フェライト H (同じ式により表わされる) の粉末線図から計算される。六方晶形フェライトの結晶軸 c は、しかし乍らフェライトの組成によつて著しく広い限界内で変化する (例えば化合物 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ では 23.03 Å、化合物 $\text{Ba}_{28}\text{Zn}_{26}\text{Fe}_{180}\text{O}_{324}$ では 63.7 Å)。本発明に係るすべての六方晶形ガリウム酸塩はフェライトの a-軸から著しくそれない a-軸、即ち 5.80 ~ 5.85 Å を有する。本発明に係る六方晶形アルミン酸塩では、a-軸の低い値、即ち 5.55 ~ 5.65 Å が常に見出されている。本発明に係るガリウム酸アルミン酸塩の a-軸では、5.55 ~ 5.85 Å の範囲の値が見出されている。本発明に係る新規なアルミン酸塩、ガリウム酸塩及びガリウム酸アルミン酸塩の結晶軸 c は粉末線図からすべての場合に一樣に決めることができず、化合物の組成に依存し且つ六方晶形フェライトの c-軸の値の如く同様に著しく広範囲にわた

る値を有する。

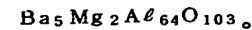
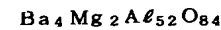
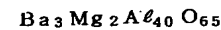
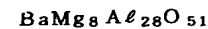
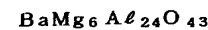
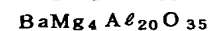
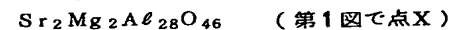
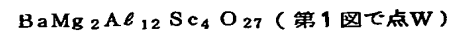
酸化物の混合物から出発して X 線線図で状態図の四角形 RBPQ の外側に位置する点に相当する六方晶形化合物が得られることを示す発光材料を製造することが可能なことは注目値する。しかし乍ら、このような場合にこの六方晶形化合物は望ましくない大量の副相により常に不純となり、且つ得られた六方晶形化合物それ自体は四角形 RBPQ に相当する組成を有する。

次に本発明を実施例により説明する。先ず実施例で本発明発光材料の基本格子を構成する多数の化合物 (すべての選択した実施例はアルミン酸塩に関する) を例示する。X 線分析によりこれらの化合物は六方晶形構造を有することを示した。

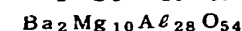
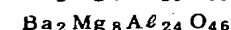
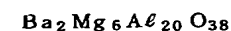
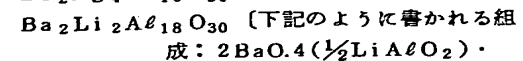
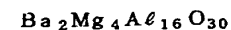
第 1 図の状態図の線 MY 上の点により表わされる化合物を例示する。

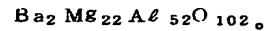
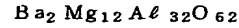


第 1 図の状態図で線 MS 上の点により表わされる化合物を例示する

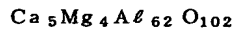
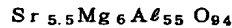
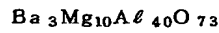
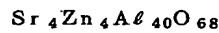
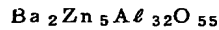
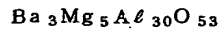
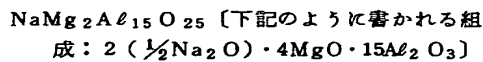
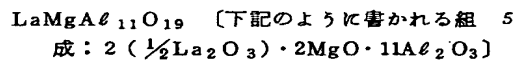


第 1 図の状態図の線 SY の点により表わされる化合物を例示する。

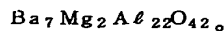
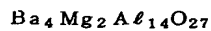
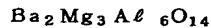
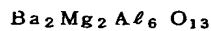
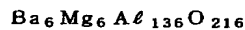
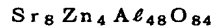
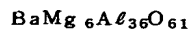
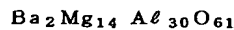
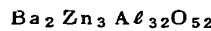
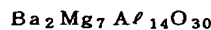
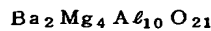
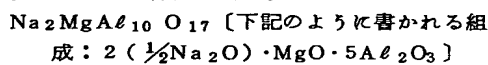




第1図の状態図の三角形Y S M内の点により表わされる化合物を例示する。



第1図の状態図の三角形Y S Mの外側の点により表わされる化合物を例示する



本発明発光材料は好ましくは酸化物Bの含量が酸化物Cの0.9倍以上であり、且つ酸化物Bの含量が酸化物Aの互量の1.85倍である。すべてのこれらの発光材料は第1図の状態図の四角形F B D E内の点により表わされる組成を有し且つ適当な励起により著しく満足な発光性質を有する。

最適の発光性質は状態図の組成が化合物C, B, 2A, 2C, 6B及びA, 6Bにより構成される三角形上又は内側の点により表わされる本発明発光材料で得られる。好ましい発光材料のこの群の中、材料C, B及びA, 6Bは除去される。この理由はこれらの材料は三元化合物でないからである。第1図の状態図において、この材料群は三角

形Y S M上及び内側に見出される(化合物S及びMを除去する)。

本発明発光材料は酸化物Cとして酸化マグネシウムより成ることが好ましい。この理由はこれらの材料で最大の光束及び最高の輝度が得られるからである。

著しく有利な本発明発光材料群は、酸化物Bが完全に又は大部分(即ち少なくとも75モル%)の Al_2O_3 より成る化合物により構成され、かつ特にこれらの化合物(以下アルミン酸塩として示す)は元素Eu, Ce, Tl, Pb, In及びTbの1種又は2種以上により活性化される。これらのアルミン酸塩は著しく有効な発光材料で、短波及び長波の紫外放射線の両者により著しく十分に励起される。これらのアルミン酸塩は活性剤として使用する元素の特性発光を有する。これらのアルミン酸塩は多くの用途に適している。前記アルミン酸塩は、或は又陰極線及びX線により励起されることが注目される。

本発明のセリウム活性化アルミン酸塩は紫外線領域内の発光を有する。発光放射線の最大のスペクトル分布の位置は使用される基本格子に依存し且つ更にセリウム含量に依存する。この最大は約300~360nmの範囲又は波長で見出される。放出帯の半値幅は30~55nmである。セリウム活性化アルミン酸塩を放電燈、特に例えば光学的複写用の如き、光学的用途の低圧水銀蒸気放電燈に有利に利用することができる。本発明に係るセリウム活性化アルミン酸塩の2例を以下に記載する。夫々の化合物の化学式に加えて若干の測定結果について記載する。退波の紫外放射線(主として254nm)の励起による光束を標準(アンチモン及びマンガンにより活性化し且つ非発光性炭酸カルシウムをハロ磷酸塩の光束が約50%に減少する量混合した発光ハロ磷酸カルシウムを標準として使用する)に対するLO%で示す。励起放射線の吸収を酸化亜鉛のUV吸収に対するA%として記載する。 λ_{max} は放出スペクトル(nm)の最大の位置を示し且つhwbは放出帯(nm)の半値を示す。

実施例	LO %	A % (254 nm)	λ_{max} nm	hwb nm
1. $\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19}$	77	96	357	56
2. $\text{Ca}_3\text{Ce}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{62}\text{O}_{103}$	13	62	335	55

別に記載しない限り、以下の表で示した実施例のLO, A, λ_{\max} およびhwbの測定はセリウム活性化アルミン酸塩で前述したものと同一方法で行なう。

比較的短波の放出(300~320nmの λ_{\max})⁵を有する活性化アルミン酸塩を紅斑用放射線(erythema radiation)を生じさせるため低圧水銀蒸気放電灯に有利に使用することができる。これらの材料をまた、同じ目的で高圧水銀蒸気放電灯に使用し、短波の紫外放射線(主として¹⁰254nm)を紅斑用放射線(300~320nm)に変換することができる。その際の大きい利点は米

米これらのアルミン酸塩が光束の著しく満足な温度依存性を有することである。500℃において、前記光束は室温の光束に等しいかまたはそれより高い。かかるアルミン酸塩の例を下記の表に示した(実施例2a~2f)。この場合、光束の代りに量子効率(QR%)を示した。実施例2cの材料の製造のいつその最適化において70%の量子効率で反応させた。既に知られているタリウム活性化正磷酸カルシウム(NBS標準1033, λ_{\max} 約307nm)は56%の量子効率を有することが注目される。

実 施 例	QR %	A % (254nm)	λ_{\max} nm	hwb nm
2a. $\text{Ca}_{0.95}\text{Ce}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{11.95}\text{O}_{19}$	48	85	318	50
2b. $\text{Sr}_{0.99}\text{Ce}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{11.99}\text{O}_{19}$	28	52	300	40
2c. $\text{Sr}_{0.95}\text{Ce}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{11.95}\text{O}_{19}$	52	71	303	40
2d. $\text{Sr}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{Al}_{11.9}\text{O}_{19}$	47	73	303	45
2e. $\text{Sr}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Mg}_{0.15}\text{Al}_{11.85}\text{O}_{19}$	51	87	307	50
2f. $\text{Sr}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Al}_{11.8}\text{O}_{19}$	42	84	310	45

本発明のタリウム活性化アルミン酸塩は、これらアルミン酸塩の製造に使用する方法に依存する²⁵発光放射線のスペクトル分布を有した。比較的大量の活性剤をこの製造に使用する場合(例えば、基本格子1モル当り1モルの Tl_2SO_4 を混合した基本格子化合物を空気中にて加熱)、紫外放射線(254nm)により最大465~480nm³⁰の広い帯放出(半値幅100~125nm)を有する発光アルミン酸塩が得られた。これらのアルミン酸塩は他の発光材料と混合して灯により放出した光の望ましい色補正を得るため一般照明用の低圧水銀蒸気放電灯に使用することができた。熱³⁵

処理を製造中比較的長時間実施する場合、または少量の活性剤を使用する場合(例えば、1モルの基本格子当り0.1~0.5モルの Tl_2SO_4)、約412nmの広い帯と一緒に最大約295nmでかつ約27nmの半値幅のスペクトル紫外部に狭い帯放出を有するタリウム活性化アルミン酸塩が得られた。空気中における加熱に加え、あるいはまた、これらのアルミン酸塩を遮蔽した雰囲気中で加熱して製造することができた。295nmで放出を有するタリウム活性化アルミン酸塩を、例えば放射用(皮膚の紅斑の発生)の低圧水銀蒸気放電灯に使用することができた。

実 施 例	LO %	A % (254 nm)	λ_{\max} nm	hwb nm
3. $(\text{Ba}, \text{Tl})\text{Mg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}$	165	94	477	109
4. $(\text{Ba}, \text{Tl})\text{Mg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}$	111	78	412 及び 295	116 及び 25

実施例3及び4の化合物の化学式で、Baのどれだけの量がTlにより置換されるかは記載されていない。化合物3は空气中で1モルの

$\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}$ を1モルの Tl_2SO_4 と混合して1050℃で1時間加熱することにより得られた。出発材料として使用する $\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}$ は出発材料の混合物を1400℃で空气中で焼成して製造した。化合物4は $\frac{1}{2}$ モルの Tl_2SO_4 と混合した1モルの $\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}$ を室温の水を通して窒素流中で1000℃で $\frac{1}{2}$ 時間加熱する

米とにより得られた。使用するタリウムの量は基本格子中に完全には取り上げられなかった。過剰のタリウム化合物は得られた生成物を水洗することにより除去された。

5 本発明の鉛活性化アルミン酸塩は紫外放射線による励起により395~400nmで最大かつ約80nmの半値幅を有するスペクトル分布の放出を生じた。これらのアルミン酸塩を、特に例えば複製用の如き光化学工用の低圧水銀蒸気放電灯に使用することができた。

実 施 例	LO	A % (254nm)	λ_{\max} (nm)	hwb (nm)
5. $\text{Ba}_{7.6}\text{Pb}_{0.6}\text{Mg}_6\text{Al}_{60}\text{O}_{104}$	41	54	395	80
6. $\text{Ba}_7\text{PbMg}_6\text{Al}_{60}\text{O}_{104}$	46	68	395	80

本発明に係るインジウム活性化アルミン酸塩は、 Δ 励起で放出を与えた。本発明に係るこれらのアルミン酸塩を前述の鉛活性化アルミン酸塩と同じ目

実 施 例	LO %	A % (254nm)	λ_{\max} nm	hwb nm
7. $(\text{Ba}, \text{In})\text{Mg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}$	78	52	402	48

本発明に係るテルビウム活性化アルミン酸塩は紫外放射線による励起でテルビウム放出の特性を有した。これらのアルミン酸塩により放出された放射線のスペクトル分布は、最高のピークが544nmに位置しかつ約10nmの半値幅を有する多数の鋭いピークよりなる。

酸化物Bの少なくとも大部分が Al_2O_3 より成る前記化合物は、ユーロピウムにより励起により多数の重要な用途に適した著しく有効な発光材料を与えた。従つて本発明に係るこれらのユーロピウム活性化アルミン酸塩は好ましいものである。ユーロピウム活性化アルミン酸塩のスペクトル分布は、使用した基本格子に依存し約450~515nmの範囲内に位置する最大を有した。放出帯の半値幅は、最大の放出が長い波長および約45~105nmの範囲に位置するので一般に大きい値を有した。これらのアルミン酸塩は著しく広い励起スペクトルを有する大なる利点を有し、従つて

低圧水銀蒸気放電灯に優れて使用できるのみならず(約254nmの波長の放射線により主として励起)、また高圧水銀蒸気放電灯(365nmの波長の放射線により主として励起)および低圧カドミウム蒸気放電灯(230~330nmの範囲内で励起)に使用できた。

一般照明用の低圧水銀蒸気放電灯において、ユーロピウム活性化アルミン酸塩を、他の発光材料と組み合わせてこれらの灯により放出された放射線の色を補正するのに使用することができた。450~515nmの範囲の青乃至青緑のスペクトル領域内の特別の放射線によるこれらの種類の灯の色補正は多くの場合に望ましい。本発明の格別な利点は前記スペクトル領域内の放出放射線の異なる位置の最大のスペクトル分布を有する多数の発光アルミン酸塩を利用できることである。補正放射線の最大放出を、格子の適当な選択により所定用途に課せられた要求に適応させることがで

きた。スペクトルの短波側で最大の放出 (λ_{\max} 450~470 nm) を有するユーロピウム活性化アルミン酸塩はこの用途で最も重要である。

さらに本発明に係るユーロピウム活性化アルミン酸塩をこれらの灯により放出された放射線の色補正のため、同様に高圧水銀蒸気放電灯および低圧カドミウム蒸気放電灯に極めて有利に使用することができる。もちろんこれらのアルミン酸塩は補正放射線の最大スペクトル分布の位置を広く選択することができる同じ利点を有した。これらのアルミン酸塩が多くの場合著しく好ましい温度依存性を有することは、用途に対して著しく有利である。この理由は、発光材料はこれらの用途に対し高温で活性でなければならないからである。本発明に係る若干のアルミン酸塩では、約500℃で室温の値の50%までの光束の減少が見出された。

※ 本発明に係るユーロピウム活性化アルミン酸塩は低水銀蒸気放電灯で光化学工程に影響を与えるため著しく有利に使用された。若干の化学反応に対して450~515 nmの波長範囲の放射線は反応を十分な速度で進行させるためにしばしば望ましいてまたは必要である。特に約450 nmで最大の放出を有するユーロピウム活性化アルミン酸塩は過ビリルビン血症(しばしば新生児に見られる一種の黄疸)の治療用の低圧水銀放電灯における高い光束および好ましいスペクトル分布により著しく有効なことが見出された。

下記の表は本発明に係る多数のユーロピウム活性化アルミン酸塩の例を示すものである。それぞれの例は化学式、光束の測定結果(前述の標準に関するLO%)、励起放射線の吸収(A%)、最大放出スペクトルの位置(λ_{\max} , nm)および発光帯の半値幅(hwb, nm)を示す。

実施例	LO %	A % (254 nm)	λ_{\max} nm	hwb nm
8. Ba _{0.9} Eu Mg Al ₆ O ₂₇	231	80	452	51
9. Sr _{0.45} Ba _{0.45} Eu _{0.1} Mg ₂ Al ₁₆ O ₂₇	191	75	456	60
10. Ba _{0.9} Eu _{0.1} Mg ₂ Al _{14.4} Cs _{1.6} O ₂₇	201	60	451	50
11. Ba _{7.5} Eu _{0.5} Mg ₆ Al ₆₀ O ₁₀₄	86	64	455	75
12. Ba _{7.25} Eu _{0.75} Mg ₆ Al ₆₀ O ₁₀₄	133	67	455	50
13. Ba ₇ EuMg ₆ Al ₆₀ O ₁₀₄	129	68	455	48
14. Ba ₆ Eu ₂ Mg ₆ Al ₆₀ O ₁₀₄	126	70	454	47
15. Sr _{7.5} Eu _{0.5} Mg ₆ Al ₆₀ O ₁₀₄	214	69	472	87
15a. Sr ₅ Eu _{0.5} Mg ₆ Al ₅₅ O ₉₄	280	92	465	62
16. Sr _{7.25} Eu _{0.75} Mg ₆ Al ₆₀ O ₁₀₄	223	78	472	87
17. Sr ₇ EuMg ₆ Al ₆₀ O ₁₀₄	231	85	475	87
18. Sr ₆ Eu ₂ Mg ₆ Al ₆₀ O ₁₀₄	201	84	472	79
19. Sr _{3.6} Ba _{3.6} Eu _{0.8} Mg ₆ Al ₆₀ O ₁₀₄	232	88	456	52
20. Sr _{1.99} Eu _{0.01} Mg ₂ Al ₁₂ O ₂₂	91	44	510	102
21. Sr _{1.97} Eu _{0.03} Mg ₂ Al ₁₂ O ₂₂	147	63	512	101
22. Sr _{1.95} Eu _{0.05} Mg ₂ Al ₁₂ O ₂₂	179	71	512	100
23. Sr _{1.90} Eu _{0.10} Mg ₂ Al ₁₂ O ₂₂	193	78	511	98
24. Sr _{1.85} Eu _{0.15} Mg ₂ Al ₁₂ O ₂₂	193	84	508	100
25. Sr _{1.75} Eu _{0.25} Mg ₂ Al ₁₂ O ₂₂	193	87	508	100
26. Sr _{2.7} Eu _{0.3} Mg ₂ Al ₂₄ O ₄₁	170	92	467	68

19

20

実施例	LO %	A % (254nm)	λ_{max} nm	hwb nm
27. $Sr_{3.6}Eu_{0.4}Mg_2Al_{3.6}O_{6.0}$	74	90	463	65
28. $Sr_9EuMg_8Al_{7.2}O_{12.6}$	189	91	466	66
29. $Sr_{10.8}Eu_{1.2}Mg_{1.0}Al_{8.4}O_{14.8}$	181	88	467	64
30. $Sr_{12.6}Eu_{1.4}Mg_{1.2}Al_{9.6}O_{17.0}$	176	88	468	65
31. $Ba_{1.6}Eu_{0.4}Mg_4Al_{1.6}O_{3.0}$	114	73	452	54
32. $Ba_{1.6}Eu_{0.4}Li_2Al_{1.8}O_{3.0}$	108	79	455	55
33. $Ba_{0.8}Eu_{0.2}ZnAl_{1.0}O_{1.7}$	193	79	453	50
34. $Sr_{0.8}Eu_{0.2}ZnAl_{1.0}O_{1.7}$	196	76	469	65
35. $Ba_{2.4}Eu_{0.6}Mg_5Al_{3.0}O_{5.3}$	211	81	450	50
36. $Ba_{1.6}Eu_{0.4}Zn_5Al_{3.2}O_{5.5}$	176	70	452	50
37. $Ba_{2.4}Eu_{0.6}Mg_{1.0}Al_{4.0}O_{7.3}$	186	70	450	52
38. $K_{0.8}Eu_{0.2}Mg_{2.2}Al_{14.8}O_{2.5}$	213	68	458	57
39. $Rb_{0.8}Eu_{0.2}Mg_{2.2}Al_{14.8}O_{2.5}$	201	66	450	50
40. $Na_{0.8}Eu_{0.2}Mg_{2.2}Al_{14.8}O_{2.5}$	150	64	500	97
41. $Cs_{0.8}Eu_{0.2}Mg_{2.2}Al_{14.8}O_{2.5}$	24	36	458	50
42. $Na_{1.8}Eu_{0.2}Mg_{1.2}Al_{9.8}O_{1.7}$	76	70	510	100
43. $Sr_{1.5}Eu_{0.5}ZnAl_{1.2}O_{2.1}$	155	83	472	90
44. $Ba_{0.8}Eu_{0.2}Mg_6Al_{3.6}O_{6.1}$	150	62	452	52
45. $Sr_7EuZn_5Al_{6.0}O_{10.3}$	192	77	472	85
46. $Ba_{4.8}Eu_{1.2}Mg_6Al_{13.6}O_{21.6}$	199	83	452	52
47. $Ba_{1.6}Eu_{0.4}Mg_4Al_{1.0}O_{2.1}$	39	69	500	68
48. $Ba_{1.6}Eu_{0.4}Mg_2Al_{6.0}O_{1.3}$	65	84	500	68
49. $Ba_{3.2}Eu_{0.8}Mg_2Al_{14.0}O_{2.7}$	63	82	500	72
50. $Ba_{5.6}Eu_{1.4}Mg_2Al_{2.2}O_{4.2}$	60	90	505	72

前記の表は最大の放出が基本格子に依存して約450～515nmの範囲の波長部分に位置しかつすべてのものが著しく高い光束を与える多数のユーロビウム活性化アルミン酸塩を与えることを明らかに示している。例えば例39, 8, 19, 38, 16, 17, 40, 24および23の材料を比較されたい。例8～10の材料群および他の類似の化合物は著しく有効な発光アルミン酸塩を構成し、加えて光束の著しく好ましい温度依存性を示す。実施例8の材料は短波紫外放射線の励起により92%の量子効率を有する。光束が室温における値の50%に減少する温度(T_{50})はこの材料では

495℃である。さらに著しく有効な発光アルミン酸塩を例11～19の群で見出した。例15aの材料の量子効率は約99%であつた。例16の材料の量子効率は約85%であつた。例15aは約300℃であることを見出した。

本発明に係る特定群のアルミン酸塩(少なくとも75モル%の酸化物Bが Al_2O_3 である)は少なくとも元素ユーロビウム、セリウム、タリウムおよびインジウムの一つはよりかつさらに元素マンガンにより活性化されるアルミン酸塩により構成される。これらの材料において、前者の活性剤元素はマンガン放出用のいわゆる増感剤として作

用し、すなわち励起エネルギーは増感剤により全米ウム、タリウムまたはインジウムにより増感した部か部分的にマンガン活性化剤に伝達される。セリマンガン活性化アルミン酸塩の例を次表に示す。

実施例	LO %	A % (254 nm)	λ_{max} nm	hwb nm
51. $CeMg_{0.75}Mn_{0.25}Al_{1.1}O_{1.9}$	60	95	350 518	—
52. $(Ba, Tl)Mg_{1.9}Mn_{0.1}Al_{1.6}O_{2.7}$	95	66	295 390 512	26 68 28
53. $(Ba, In)Mg_{1.9}Mn_{0.1}Al_{1.6}O_{2.7}$	118	74	400 515	48 25

前述の例の材料の測定は、これらの場合マンガ
ンへのエネルギー伝達は僅かに部分的に行なわれ
かつ増感剤イオンから始まる放出に対する貢献が
常に見出されることを示す。これは一層の放出帯
が望ましいこれらの場合に有利である。しかしな
がら、有効なマンガン放出を得るために、前記の
エネルギー伝達はできる限り完全でなければなら
ない。ユーロビウムを増感剤として用いる場合、
完全な伝達が可能である。次いで紫外放射線によ
る励起により著しく高い光束および著しく高い量
子効率を有する発光アルミン酸塩が得られる。

本発明に係るユーロビウムおよびマンガ
ン活性化アルミン酸塩は著しく有利な発光材料群を構成
する。同様に、アルミン酸塩が本発明に係るユー
ロビウムによつてのみ活性化される場合、これら
のアルミン酸塩は広い励起スペクトルおよび好ま
しい、ある場合には著しく好ましい光束の温度依
存性を有する。従つて、これらのアルミン酸塩を
低圧水銀蒸気放電灯のみならず、例えばまた低圧
カドミウム蒸気放電灯および高圧水銀蒸気放電灯
に使用することができる。ユーロビウムおよびマ
ンガン活性化アルミン酸塩は緑のマンガ
ン放出および青のユーロビウム放出の両者を放出す
ることができる格別な利点を有する。放出におけるマ
ンガンとユーロビウムの貢献の割合はマンガ
ンとユーロビウムの濃度の間の割合の変化によりは
ば無段階で調節することができる。マンガ
ン濃度がユーロビウム濃度より数倍高い場合、エ
ネルギー伝達はほぼ完全で、従つてマンガ
ン放出のみが得られ

る。同様にユーロビウムのみにより活性化された
アルミン酸塩では、スペクトルにおけるユーロビ
ウム放出の位置を、アルミン酸塩基体格子の適
当な選択により所定用途に課せられた要求に対し
て特定限界内に適応させることができる。前述した
性質のゆえに、ユーロビウムおよびマンガ
ン活性化アルミン酸塩は著しく有効な発光材料の著
しくしなやかな系を構成し、これらの灯により放
出された放射線の色補正を実現させるため他の発
光材料と一緒に、低圧水銀蒸気、低圧カドミウ
ム蒸気および高圧水銀蒸気放電灯に著しく有利
に使用することができる。補正はスペクトルの
緑領域のみかまたは緑および青の領域で可能
である。

本発明に係るユーロビウムおよびマンガ
ン活性化アルミン酸塩、特にユーロビウムから
マンガ
ンへのエネルギー伝達がほぼ完全に行なわれる
これらのアルミン酸塩を、例えば電子写真法
の如き電気写真複写法に用いる低圧水銀蒸
気放電灯に著しく有利に使用できる。この
目的には、スペクトルの緑部分で狭い帯を
放出する有効な発光材料を利用しなければ
ならない。これまでしばしば電子写真法で
使用されてきたスピネル構造（引用の米国
特許第3,407,325号およびオランダ国特許
第6,702,017号明細書参照）を有するマ
ンガン活性化ガリウム酸マグネシウムと比
較して、本発明に係るアルミン酸塩は著
しく高い量子効率および高い光束を有す
る。他の利点は本発明に係るアルミン酸
塩は既に知られているガリウム酸塩に比
較して赤の方に少しばかり移動した放出
を有す

ることであり (λ_{\max} , 510nmの代りに515 nm)、従つて重要な青色の再生を改善すること

ができる。大きな利点は本発明に係るアルミン酸塩は既に知られているガリウム酸塩より著しく安価なことである。この理由はアルミニウムがガリウムより安価なためである。

下記の表は本発明に係るユーロビウムおよびマンガン活性化アルミン酸塩の多数の例を示すものである。それぞれの実施例は他の表と同様に、LO, λ_{\max} および hwb の測定結果を示す。

実 施 例	LO %	A % (254nm)	λ_{\max} nm	hwb nm
54. Ba _{0.9} Eu _{0.1} Mg _{1.8} Mn _{0.2} Al ₁₆ O ₂₇	235	80	452, 514	—, 26 1)
55. Sr _{0.45} Ba _{0.45} Eu _{0.1} Mg _{1.8} Mn _{0.2} Al ₁₆ O ₂₇	212	78	458, 514	—, 28 1)
56. Ba _{0.9} Eu _{0.1} Mg _{1.7} Mn _{0.3} Al ₁₆ O ₂₇	247	79	451, 514	—, 25 1)
57. Ba _{0.9} Eu _{0.1} Mg _{1.6} Mn _{0.4} Al ₁₆ O ₂₇	232	79	452, 514	—, 25 1)
58. Ba _{0.8} Eu _{0.2} Mg _{1.6} Mn _{0.4} Al ₁₆ O ₂₇	250	85	455, 514	—, 25 1)
59. Ba _{0.8} Eu _{0.2} Mg _{1.4} Mn _{0.6} Al ₁₆ O ₂₇	249	86	515	27
60. Ba _{0.8} Eu _{0.2} Mg _{1.4} Mn _{0.6} Al ₁₂ Ga ₄ O ₂₇	124	77	515	20
61. Ba _{0.8} Eu _{0.2} Mg _{1.2} Mn _{0.8} Al ₁₆ O ₂₇	238	87	515	27
62. Ba _{0.7} Eu _{0.3} Mg _{1.6} Mn _{0.4} Al ₁₆ O ₂₇	191	87	455, 514	—, 26 1)
63. Ba _{0.7} Eu _{0.3} Mg _{1.4} Mn _{0.6} Al ₁₆ O ₂₇	193	87	515	27
64. Ba _{0.7} Eu _{0.3} Mg _{1.1} Mn _{0.9} Al ₁₆ O ₂₇	172	90	515	27
65. Sr _{7.75} Eu _{0.25} Mg _{5.25} Mn _{0.75} Al ₆₀ O ₁₀₄	190	76	515	27
66. Sr _{7.75} Eu _{0.25} Mg ₅ MnAl ₆₀ O ₁₀₄	191	80	515	27
67. Sr _{7.75} Eu _{0.25} Mg _{4.75} Mn _{1.25} Al ₆₀ O ₁₀₄	186	80	516	27
68. Sr _{7.75} Eu _{0.25} Mg _{4.5} Mn _{1.5} Al ₆₀ O ₁₀₄	179	81	515	27
69. Sr _{7.5} Eu _{0.5} Mg ₅ MnAl ₆₀ O ₁₀₄	214	86	515	27
70. Sr _{7.5} Eu _{0.5} Mg _{4.5} Mn _{1.5} Al ₆₀ O ₁₀₄	206	87	515	27
71. Sr _{7.5} Eu _{0.5} Mg ₄ Mn ₂ Al ₆₀ O ₁₀₄	200	88	515	27
72. Sr _{7.5} Eu _{0.5} Mg _{3.5} Mn _{2.5} Al ₆₀ O ₁₀₄	177	89	516	27
73. Sr _{7.4} Eu _{0.6} Mg _{5.55} Mn _{0.45} Al ₆₀ O ₁₀₄	220	89	465, 514	—, 27 1)
74. Sr _{7.25} Eu _{0.75} Mg _{4.5} Mn _{1.5} Al ₆₀ O ₁₀₄	216	90	516	27
75. Sr _{3.6} Ba _{3.6} Eu _{0.8} Mg _{5.6} Mn _{0.4} Al ₆₀ O ₁₀₄	219	89	455, 515	55, 27
76. Sr ₇ EuMg ₄ Mn ₂ Al ₆₀ O ₁₀₄	218	93	516	27
77. Sr ₇ EuMg ₃ Mn ₃ Al ₆₀ O ₁₀₄	120	95	516	27
78. Sr _{1.85} Eu _{0.15} Mg _{1.92} Mn _{0.08} Al ₁₂ O ₂₂	216	82	516	60 2)
79. Sr _{1.75} Eu _{0.25} Mg _{1.75} Mn _{0.25} Al ₁₂ O ₂₂	205	88	517	35
80. Sr _{1.65} Eu _{0.35} Mg _{1.75} Mn _{0.25} Al ₁₂ O ₂₂	206	91	517	34
81. Sr _{1.50} Eu _{0.50} Mg _{1.75} Mn _{0.25} Al ₁₂ O ₂₂	208	93	517	33
82. Sr _{1.25} Eu _{1.25} Mg _{0.75} Mn _{0.25} Al ₁₂ O ₂₂	175	96	518	30
83. SrEuMg _{1.75} Mn _{0.25} Al ₁₂ O ₂₂	171	95	518	29

25

26

84. $\text{Sr}_{0.50}\text{Eu}_{1.50}\text{Mg}_{1.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Al}_{12}\text{O}_{22}$	192	97	517	26
85. $\text{La}_{0.93}\text{Eu}_{0.05}\text{MgMn}_{0.02}\text{Al}_{11}\text{O}_{19}$	110	83	452, 515	78, 40
86. $\text{Na}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Mg}_2\text{Mn}_{0.2}\text{Al}_{14.8}\text{O}_{25}$	150	67	515	30
87. $\text{Ba}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Mg}_{3.4}\text{Mn}_{0.6}\text{Al}_{20}\text{O}_{35}$	224	74	455, 515	3)
88. $\text{Ba}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Mg}_{5.4}\text{Mn}_{0.6}\text{Al}_{24}\text{O}_{43}$	210	72	455, 515	3)
89. $\text{Ba}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Mg}_{1.3}\text{Mn}_{0.7}\text{Al}_{28}\text{O}_{46}$	222	75	515	3)
90. $\text{Ba}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Mg}_{7.4}\text{Mn}_{0.6}\text{Al}_{28}\text{O}_{51}$	192	68	455, 515	3)
91. $\text{Ba}_{1.6}\text{Eu}_{0.4}\text{Zn}_{4.2}\text{Mn}_{0.8}\text{Al}_{32}\text{O}_{55}$	191	71	515	25
92. $\text{Ba}_{2.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Mg}_{1.3}\text{Mn}_{0.7}\text{Al}_{40}\text{O}_{65}$	199	77	514	28
93. $\text{Ba}_{3.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Mg}_{1.3}\text{Mn}_{0.7}\text{Al}_{52}\text{O}_{84}$	195	75	513	30
94. $\text{Ba}_{4.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Mg}_{1.3}\text{Mn}_{0.7}\text{Al}_{64}\text{O}_{103}$	178	74	513	31
95. $\text{Sr}_{9.25}\text{Eu}_{0.75}\text{Mg}_{7.4}\text{Mn}_{0.6}\text{Al}_{72}\text{O}_{126}$	206	71	465, 516	3)
96. $\text{Sr}_{11.1}\text{Eu}_{0.9}\text{Mg}_{9.25}\text{Mn}_{0.75}\text{Al}_{84}\text{O}_{148}$	215	76	465, 516	3)
97. $\text{Sr}_{12.95}\text{Eu}_{1.05}\text{Mg}_{11.1}\text{Mn}_{0.9}\text{Al}_{96}\text{O}_{170}$	212	77	465, 515	3)

註:-

- 1) マンガン帯の半値幅のみ測定した。
- 2) 実施例78～84においてユーロピウムおよびマンガン放出は著しく一致する。例78の測定は全放出帯の半値幅に関係する。
- 3) 測定しない。

前記表において、実施例54～64に係る材料25および類似の化合物はまた光束の著しく好ましい温度依存性を有する著しく有効な発光材料群を構成する。例えば実施例54に係る材料は97%の量子効率を有する。例59の材料では86%の量子効率を測定し、かつ温度を上昇させた場合この材料は約515℃で室温における半分の光束(T₅₀)を有することを見出した。実施例59の材料の放出帯のピーク高さはスピネル構造を有する既に知られたマンガン活性化ガリウム酸アルミン酸マグネシウムに関して130%まで測定された。著しく有効な発光材料は実施例65～77に類似の化合物群に見出される。

セリウムおよびテリビウムの両者による本発明に係るアルミン酸塩格子の活性化において、紫外放射線、特に低圧水銀蒸気放電灯から生ずる放射線は著しく高い光束を与える発光材料が得られることを見出した。これらのアルミン酸塩により放出された放射線のスペクトル分布は約544nmで著しく高く且つ狭いピーク(半値幅約8nm)

放出のスペクトル分布に相当する。これはエネルギー伝達がセリウムからテリビウムに行なわれていることを証明する。Ce/Tb比が1.5～3の範囲内であるセリウムおよびテリビウムの濃度では、この伝達はテリビウム放出の効率から明らかな如くほぼ完全かつ有効である。本発明のセリウムおよびテリビウム活性化アルミン酸塩は電子写真複写装置で企図する低圧水銀蒸気放電灯に著しく有利に使用することができる。さらにこれらの活性化アルミン酸塩を、他の発光材料と一緒に一般照明用の低圧水銀蒸気放電灯の緑成分として有利に使用することができる。さらにこれらの活性化アルミン酸塩を高い操作温度を有する灯に使用することができる。この理由は光束の温度依存性が満

足なためである。セリウムおよびテリビウム活性化アルミン酸塩の実施例を下記の表に示す。実施例で示したすべての材料は短波紫外放射線による励起により544nmの最大放出および約8nmの半値幅を有する

ことを確かめた。

実 施 例	L O %	A % (254nm)
98. $\text{Ce}_{0.80}\text{Tb}_{0.20}\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$	207	96
99. $\text{Ce}_{0.70}\text{Tb}_{0.30}\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$	215 1)	96
100. $\text{Ce}_{0.60}\text{Tb}_{0.40}\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$	202	95
101. $\text{Ce}_{0.10}\text{Ce}_{0.80}\text{Tb}_{0.10}\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$	180	96
102. $\text{La}_{0.20}\text{Ce}_{0.70}\text{Tb}_{0.10}\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$	182	95
103. $\text{La}_{0.30}\text{Ce}_{0.60}\text{Tb}_{0.10}\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$	177	95
104. $\text{La}_{0.50}\text{Ce}_{0.40}\text{Tb}_{0.10}\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$	170	93
105. $\text{La}_{0.70}\text{Ce}_{0.20}\text{Tb}_{0.10}\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$	154	89
106. $\text{La}_{0.10}\text{Ce}_{0.70}\text{Tb}_{0.20}\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$	196	95
107. $\text{La}_{0.10}\text{Ce}_{0.60}\text{Tb}_{0.30}\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$	208	95
108. $\text{La}_{0.20}\text{Ce}_{0.60}\text{Tb}_{0.20}\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$	199	95

註： - 1) 測定254nmの励起で70%の量子効率

本発明に係るアルミン酸塩基本格子のエネルギー *セリウム励起アルミン酸塩は約575nmで最大一伝達、あるいはまたセリウムからジスプロシ 放出を有しかつ低圧水銀蒸気放電灯に有利に使用ウムに可能である。本発明セリウムおよびジスプミ することができる有効な発光材料である。

実 施 例	L O %	A % (254nm)
109. $\text{Ce}_{0.90}\text{Dy}_{0.10}\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$	79	96
110. $\text{Ce}_{0.80}\text{Dy}_{0.20}\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$	56	96

酸化物Bが少なくとも25モル%の Al_2O_3 より成りかつマンガンまたはマンガンとユーロピウムにより活性化される本発明の発光材料は陰極線による励起で著しく高い輝度を有する。酸化物Bの75モル%まで酸化ガリウムおよび随意に酸化スカンジウムより成ることができる。後者の酸化物の高い含量では、実用上あまり極当でない輝度が得られることを確かめた。陰極線励起で著しく40有効である本発明のこれら発光材料を緑(マンガ

ンにより励起)または緑-青(マンガンとユーロピウムにより励起)の発光が望ましい陰極線管に有利に使用することができる。これら発光材料の多数の実施例を下記の表に示す。それぞれの実施例で緑-発光酸化亜鉛(「P40」の名称で知られている)に対する輝度%で示す。輝度は励起電子の2つの値、すなわち2.5および5KeVで測定した。さらに発光の色をそれぞれの実施例で測定した。

実 施 例	P 4 0 に対する輝度 %		色
	2.5 KeV	5 KeV	
111. $\text{Sr}_{0.8}\text{Mg}_{5.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{60}\text{O}_{104}$	124	141	緑
112. $\text{Ba}_{0.8}\text{Mg}_{5.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{60}\text{O}_{104}$	113	128	緑
113. $\text{Sr}_{2}\text{Mg}_{1.85}\text{Mn}_{0.15}\text{Al}_{12}\text{O}_{22}$	88	100	緑
114. $\text{BaMg}_{1.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Al}_{16}\text{O}_{27}$	147	170	緑
115. $\text{Sr}_{7.2}\text{Eu}_{0.6}\text{Mg}_{5.6}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{60}\text{O}_{104}$	157	173	青-緑
116. $\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.8}\text{Mg}_{1.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Al}_{16}\text{O}_{27}$	141	158	青-緑
117. $\text{Ba}_{1.8}\text{Eu}_{0.3}\text{Mg}_{1.3}\text{Mn}_{0.7}\text{Al}_{28}\text{O}_{46}$	151	170	青-緑

本発明の発光材料の他の好ましい群は酸化物Bが、全くまたは大部分(すなわち少なくとも75モル%)の Ga_2O_3 より成りかつマンガンにより活性化される化合物により構成される。以下ガリウム酸塩と称するこれらの化合物は、紫外放射線により、特に短波の紫外放射線により満足に励起されて、約500~510nmで最大を有する狭い帯で著しく強い放出が得られる。本発明のマンガン活性化ガリウム酸塩は低圧水銀蒸気放電灯、特に電子写真複製法で使用する灯に有利に使用することができる。実際、本発明のガリウム酸塩で★

★従来電子写真法の灯に使用されてきたツビネル構造を有する既知のマンガン活性化ガリウム酸塩およびガリウム酸アルミン酸塩で得られるものより高い光束を得ることが可能である。

次の表に本発明のマンガン活性化ガリウム酸塩の多数の例を示す。光束および励起紫外放射線の吸収についての測定結果を夫々L O及びAの欄に示す。短波紫外放射線(主として254nm)による励起で測定を行ない、かつ光束は前述した標準に対する%で再び記した。

実 施 例	L O %	A % (254nm)
118. $\text{LaMg}_{0.997}\text{Mn}_{0.003}\text{Ga}_{11}\text{O}_{19}$	119	93
119. $\text{Sr}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Mg}_{0.096}\text{Mn}_{0.004}\text{Ga}_{11}\text{O}_{19}$	196	96
120. $\text{Sr}_{0.75}\text{La}_{0.25}\text{Mg}_{0.246}\text{Mn}_{0.004}\text{Ga}_{11.75}\text{O}_{19}$	188	96
121. $\text{Sr}_{0.50}\text{La}_{0.50}\text{Mg}_{0.496}\text{Mn}_{0.004}\text{Ga}_{11.50}\text{O}_{19}$	176	95
122. $\text{Sr}_{0.25}\text{La}_{0.75}\text{Mg}_{0.746}\text{Mn}_{0.004}\text{Ga}_{11.20}\text{O}_{19}$	171	96
123. $\text{Ba}_{0.25}\text{La}_{0.75}\text{Mg}_{0.746}\text{Mn}_{0.004}\text{Ga}_{11.20}\text{O}_{19}$	188	95
124. $\text{Sr}_{0.25}\text{La}_{0.75}\text{Mg}_{0.743}\text{Mn}_{0.007}\text{Ga}_{11.20}\text{O}_{19}$	202	96
125. $\text{Sr}_{0.25}\text{La}_{0.75}\text{Mg}_{0.744}\text{Mn}_{0.01}\text{Ga}_{11.25}\text{O}_{19}$	169	96
126. $\text{Sr}_{0.25}\text{La}_{0.75}\text{Zn}_{0.743}\text{Mn}_{0.007}\text{Ga}_{10.05}\text{Al}_{1.2}\text{O}_{19}$	152	84
127. $\text{Sr}_{0.25}\text{La}_{0.75}\text{Zn}_{0.743}\text{Mn}_{0.007}\text{Ga}_{8.85}\text{Al}_{2.4}\text{O}_{19}$	121	66
128. $\text{SrLi}_{0.098}\text{Ga}_{0.098}\text{Mn}_{0.004}\text{Ga}_{11.8}\text{O}_{18.9}$	189	96
129. $\text{SrLi}_{0.198}\text{Ga}_{0.198}\text{Mn}_{0.004}\text{Ga}_{11.6}\text{O}_{18.9}$	175	95
130. $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Li}_{0.098}\text{Ga}_{0.098}\text{Mn}_{0.004}\text{Ga}_{11.8}\text{O}_{19}$	184	96
131. $\text{Sr}_{0.4}\text{La}_{0.6}\text{Li}_{0.298}\text{Ga}_{0.298}\text{Mn}_{0.004}\text{Ga}_{11.8}\text{O}_{19}$	141	96

実施例	LO %	A % (254nm)
132. Ba ₂ Mg _{1.993} Mn _{0.007} Ga ₁₂ O ₂₂	164	91
133. Ba ₂ Zn _{1.993} Mn _{0.007} Ga ₁₂ O ₂₂	90	78
134. Ba ₂ Mg _{1.993} Mn _{0.007} Ga _{10.8} Al _{1.2} O ₂₂	133	65
135. SrMg _{1.979} Mn _{0.021} Ga ₁₆ O ₂₇	98	95
136. Sr ₂ Mg _{1.972} Mn _{0.028} Ga ₂₈ O ₄₆	120	96
137. Sr ₄ Mg _{1.979} Mn _{0.021} Ga ₃₆ O ₆₀	68	96
138. Sr ₃ Mg _{1.965} Mn _{0.035} Ga ₄₀ O ₆₅	108	96
139. Ba ₆ Mg _{3.972} Mn _{0.028} Ga ₄₈ O ₈₂	76	79
140. Sr ₅ Mg _{3.958} Mn _{0.042} Ga ₅₅ O ₈₆	114	97
141. Sr ₄ Mg _{1.951} Mn _{0.049} Ga ₆₄ O ₁₀₃	104	97
142. Ba ₈ Mg _{5.965} Mn _{0.035} Ga ₆₀ O ₁₀₄	72	77
143. Ba ₁₀ Mg _{7.958} Mn _{0.042} Ga ₇₇ O ₁₂₆	74	77
144. Ba ₁₂ Mg _{9.951} Mn _{0.049} Ga ₈₄ O ₁₄₈	83	73
145. Ba ₁₄ Mg _{11.944} Mn _{0.056} Ga ₉₉ O ₁₇₀	83	73

実施例118～145の材料の放出スペクトルの測定で λ_{\max} が500～508nmの間の値を有しかつ放出帯の半値幅は23～30nmの範囲であることを示した。本発明に係るマンガン活性化ガリウム酸塩の電子写真法の用途に対する重
要さは、例えば下記の実施例から明らかである。実施例124の材料の光束は、既に知られているマンガン活性化スピネル(MgGa_{1.8}Al_{0.2}O₄)に対して測定し107%で、一方スピネルと比較して103%のマンガン放出帯のピーク高さが測定
された。実施例128の材料の光束は、前記スピネルと比較して108%で、かつピーク高さは103%であつた。

次に本発明を図面につき説明する。

本発明の発光アルミン酸塩、ガリウム酸塩およびアルミン酸塩ガリウム酸塩を発光材料の合成で一般に知られている方法により製造することができる。前述の表の実施例の化合物を上昇した温度で固態反応により得ることができる。この目的で、出発材料の混合物を、例えば1100℃と生成さ
れる化合物の融点との間の温度で1時間の如く、1回または2回以上加熱する。実際には、加熱温度の上限として約1500℃を適用する。出発材料は、望ましい金属の酸化物、または加熱により

これらの酸化物を生成する化合物(例えば炭酸塩)である。焼成処理数かつまたこれらの処理時間は出発材料の反応性に依存する。またこの反応性は熱処理を行なう温度を決定する。中性または弱還元雰囲気中の酸化雰囲気(例えば空气中)で熱処理を行なうことができる。例えばユーロビウムおよび/またはマンガンを活性剤として使用する場
合、これらの活性剤を二価状態にするため少なくとも弱い還元雰囲気中での(最後の)熱処理が一般に必要である。

大抵の場合、製造される化合物の化学量論に相当する量の複合金属酸化物より成る混合物が、本発明発光材料の製造用出発材料として使用される。しかしながら、化学量論からそれることが許される。既に知られている如く、過剰の1種または2種以上の出発材料は生成反応を強めることができる。過剰に使用された元素は発光化合物に添加して残存しかつこれらの元素は少量存在するなら邪魔にならない。あるいはまた、望ましい場合には過剰に使用された出発材料を水洗により発光化合物から分離することができる。生成反応を強める他の既に知られた工程はいわゆる触剤の使用である。例えば、後に洗浄により除かれる水溶性の溶融塩より成る混合物上で熱処理を行なうことがで

できる。

本発明発光アルミン酸塩の製造中アルミン酸塩粒の生長を強めるためかつまた基本格子への活性剤の組み入れを強めるためある場合には特別な工程を取ることが望ましい。これを特に高いマンガン含量を有する発光アルミン酸塩に利用する。前記粒の成長および活性剤の組み入れを得ため酸化アルミニウムの一部（例えば1～10モル%）をこれらのアルミン酸塩の製造中に非化アルミニウムにより置換するのが好ましい。

酸化物CがMgOである本発明アルミン酸塩の製造において、この目的でまた焼成混合物中のMgOを非化マグネシウムにより全部または部分的に置換することが可能である。次いで少なくとも（最後の）熱処理を、非化アルミニウムおよび／又は非化マグネシウムが分解される水蒸気より成る雰囲気中で行なう。このようにして3～7μの発光アルミン酸塩の平均粒度が得られる。又粒の成長を増すことが望ましくない場合、焼成混合物中に非化アルミニウム及び／又は非化マグネシウムを使用するのが有利である。この理由は低い焼成温度を使用することができるからである。

酸化合物Aがアルカリ土類酸化物又は酸化ランタンである化合物は、出発混合物の1300～1500℃での1回又は2回以上熱処理によって一般に製造する。酸化合物Aが酸化アルカリである化合物は、炭酸塩の形態の比較的大過剰の酸化アルカリ（例えば化学量論的量の2倍）より成る出発混合物を空気中で1100～1400℃の温度で熱処理することにより一般に製造する。冷却後過剰の炭酸アルカリ又は酸化アルカリを洗浄し次いで随意に弱い還元雰囲気中での熱処理を行なう。酸化物Cが少なくとも部分的に酸化亜鉛である化合物は、弱い還元雰囲気中1200～1500℃の温度で、焼成混合物に加えて酸化亜鉛を含有する1個又は2個以上の増塔を存在させて製造するのが好ましい。

相対的に揮発性活性剤（例えばタリウム）より成る本発明発光材料を得るために、不活性化基本格子を例えば適当な出発混合物の空気中で1回又は2回以上の熱処理により最初に製造するのが好ましい。次いで得られた生成物に活性剤化合物を過剰に添加し、その後1回又は2回以上の熱処理を比較的低温で行なう。これらの熱処理中に活

性剤部分が格子内に取り上げられる。使用した過剰の活性剤化合物を最後に洗浄により除去する。

固態反応に加えて、或は又、本発明発光材料を例えば、水性媒質の如き、溶液から沈殿により製造することができる。例えば溶液から沈殿によつて $\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ 及び $(\text{Ce}, \text{Tb})\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$ の製造において、X線線図がなんらの副相を示さない満足な結晶化生成物が得られる。固態反応を通じての前記発光アルミン酸塩の製造において、1500℃までの焼成温度で、特別な工程が取られない場合望ましい発光相が得られず且つ一般に主として CeAlO_3 、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 及び MgAl_2O_4 が生成されることが確かめられている。

前記発光材料を、懸濁液として水中に混合される CeO_2 、 Tb_4O_7 、MgO及び Al_2O_3 を出発材料として使用される場合、約1500℃の焼成温度で得ることができる。濾過及び乾燥後、得られた混合物を例えば還元雰囲気中で1時間ずつ、3回加熱する。例えば10モル%の過剰の Al_2O_3 の使用は、この製造法で有利であるように見える。

前述の発光アルミン酸塩、且つ更に一般的には酸化合物Aが La_2O_3 、 Ce_2O_3 、 Tb_2O_3 及び／又は Dy_2O_3 である本発明のアルミン酸塩は好ましくは Al_2O_3 が AlF_3 により部分的に置換され及び／又はMgOが MgF_2 により全部又は部分的に置換され、且つ少なくとも1回の焼成が水蒸気より成る雰囲気中で行なわれる焼成混合物から製造する。その折、例えば1200℃の比較的低い焼成温度で十分である。

先に示した表中の実施例によるすべての化合物は、前述したような方法により製造される。X線回折分析の助けにより、これらすべての化合物は六方晶形フェライト又はβ-アルミナ又はβ'-アルミナに關係ある六方晶形結晶構造を有することを確かめた。更に詳細には、スピネル構造又はα-アルミナを有する不純物はこれらの化合物中には生じないか、又は痕跡の形でのみ生ずることを確かめた。

本発明発光材料の製造はほぼ未だ最適とまでは成っていないことを注目すべきである。既に知られている如く、夫々の発光材料に対する最適の成績は著しく特定選択した環境（例えば焼成温度、焼成雰囲気、焼成時間、可能な融剤の使用、可能な化学量論からのそれ等）を使用する場合にのみ

35

得られる。本発明発光材料の製造において、最適の結果が得られる場合、前述したものより著しく高い量子効率、光束及び輝度が得られることを予期できる。

次に本発明発光材料の製造方法を実施例につき説明する。

実施例 I

先に示した表の実施例8の発光材料 ($\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{Al}_{16}\text{O}_{27}$) を次の混合物から出して製造した。

BaCO_3	8.880 g
Eu_2O_3	0.880
MgO	4.031
Al_2O_3	40.376
$\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1.104

この混合物を弱い還元雰囲気中の炉内で1400℃で1時間加熱した。炉内に数容量%の水素より成る窒素流を通過させることによつて還元雰囲気を得た。冷却後得られた生成物を粉碎し次いで篩にかけ、その後もう1度弱い還元雰囲気中で1400℃で1/2時間加熱した。冷却及び粉碎後、生成物は使用することができた。

次の表は、このようにして得た発光粉末のX線回折分析中に測定したd-値(Å)及び強さ(I%)を示す。

d Å	I %	d Å	I %
11.325	<10	2.730	14
5.661	<10	2.698	100
4.89	20	2.521	90
4.78	40	2.440	40
4.489	80	2.319	20
4.103	18	2.267	10
3.773	<10	2.239	12
3.699	25	2.145	40
3.319	16	2.048	40
2.859	12	2.023	10
2.815	85	1.5999	40

実施例 II

先に示した表の実施例59の発光材料を次の混合物

36

BaCO_3	8.31 g
Eu_2O_3	1.85
MgO	2.97
MnCO_3	3.63
Al_2O_3	40.36
$\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	6.97

を炉中1200℃の温度で2時間加熱して製造した。焼成雰囲気は8容量%の水素を含有する窒素であつた。冷却及び均質化後、生成物を8容量%の水素及び1.7容量%の水より成る窒素流中で1200℃で2時間加熱した。冷却及び粉碎後、発光材料は使用することができた。このようにして得た材料の平均粒度は3.9μであることを確かめた。

実施例 III

先に示した表中実施例99の発光材料

($\text{Ce}_{0.7}\text{Tb}_{0.3}\text{Tb}_{0.3}\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$) を、

$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.007 モル
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.010 モル
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	0.110

を約150mlの蒸留水に溶解した溶液を調製することにより製造した。次いで0.561gの微細 Tb_4O_7 (0.003モルTb)をかきまぜながら溶液に混入し、その後水酸化アンモニウムをpH9~10が得られるまで添加した。次いで得られた沈殿物を蒸発乾固した。得られた生成物を空气中700℃で2時間加熱した。冷却後生成物を粉碎し篩にかけ、次いで弱い還元雰囲気中1500℃で2時間熱処理を施した。冷却し、粉碎し篩にかけた後、発光材料を使用することができた。

実施例 IV

実施例IIIによる製造では、比較的大量の液体を使用し、従つて乾燥まで長時間の蒸発を必要とする。これは酸化テルビウム含有硝酸塩溶液に水酸化アンモニウムをpHが1.06に等しいか又はより大きくなるまで添加することによつて防止することができる。マグネシウムは定量的に沈殿物をろ過し次いで水酸化アンモニウム(pH9~10)で洗浄する。乾燥後得られた生成物を実施例IIIに記載したと同じ熱処理にかける。

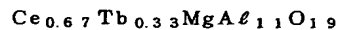
実施例 V

次の

37

CeO ₂	0.67	モル
MgO	1.00	
AlF ₃ · 3H ₂ O	0.30	
Al ₂ O ₃	5.35	
Tb ₄ O ₇	0.0825	

より成る混合物を炉中1000～1300℃の温度で1時間加熱した。この熱処理を2容量の水素より成る窒素の還元雰囲気中に行なつた。冷却し、粉碎し且つ篩いにかけた後、得られた生成物を水蒸気より成る雰囲気中1200℃で1時間更に1回加熱した。この雰囲気は2容量の水素より成る窒素流を15℃の水を通過させ次いで炉を通過させて得られた。冷却し粉碎し次いで篩にかけた後次式



により定義されるテルビウム活性化アルミン酸セリウムマグネシウムを得た。この材料の発光性は第2回の熱処理中と同じ環境下の第3回の熱処理によりなお更に改善することができた。

実施例 VI

下記

CeO ₂	0.67	モル
MgF ₂	1.00	
Al ₂ O ₃	5.50	
Tb ₄ O ₇	0.0825	

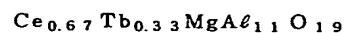
の混合物から出発して実施例Vのアルミン酸塩と同じ化学式の発光アルミン酸塩を得た。すべての熱処理を水蒸気より成る雰囲気中に行なつたことを除き、実施例Vに記載のとと同じ熱処理を施した。前記雰囲気を実施例Vに記載したのと同じ方法で得た。

実施例 VII

下記

CeO ₃	0.67	モル
MgO	1.00	
AlF ₃ · 3H ₂ O	1.00	
Al ₂ O ₃	5.00	
Tb ₄ O ₇	0.0825	

の混合物から出発して次式



により定義される発光アルミン酸塩を実施例VIに

38

記載したのと全く同じ方法で処理して得た。

第2図の線図は本発明発光材料の励起スペクトル(qで示した曲線)及び反射スペクトル(rで示した曲線)を示す。励起スペクトルは相対的量子効率を励起放射線の波長の関数として9%で示す。最大量子効率は夫々の材料に対し100で固定される。qに加うるに反射rを縦軸上に%で示す。波長λは横軸上にnmで示す。夫々の曲線は下記の材料に関するものである。

曲線1 Na_{0.8}Eu_{0.2}Mg₂Mn_{0.2}Al_{14.8}O₂₅

(実施例86参照)

曲線2 Sr_{6.8}Eu_{1.2}Mg_{4.8}Mn_{1.2}Al₆₀O₁₀₄

曲線3 Ba_{0.8}Eu_{0.2}Mg_{1.4}Mn_{0.6}Al₁₆O₂₇

(実施例59参照)

15 曲線4 Sr_{1.5}Eu_{0.5}Mg_{1.75}Mn_{0.25}Al₁₂O₂₂

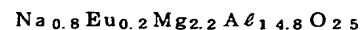
(実施例81参照)

この線図は本発明のユーロピウム及びマンガン活性化発光材料が著しく広い励起スペクトルを有することを示す。(広い波長間隔にわたる励起放射線の満足な吸収及びこの励起放射線での高い量子効率)。これは又ユーロピウムのみにより活性化される該材料にも適用される。このように、これらの発光材料は異なつた種類の燈における使用に著しく適している。

第3図は前述のユーロピウム及びマンガン活性化アルミン酸塩のスペクトルエネルギー分布を示すものである。波長λを横軸上にnmで記し且つ一定波長間隔あたりの放射エネルギーEを縦軸上に任意単位で記した。励起は短波紫外線(主として254nm)により行なつた。曲線11, 12, 13及び14は第2図の曲線で記載した1, 2, 3及び4の材料に夫々関するものである。最大放射エネルギーは夫々の曲線に対し10.0で固定したものである。

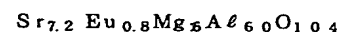
第4図はユーロピウムにより励起された4種の本発明発光材料のスペクトルエネルギー分布を第3図と同様に示すものである。曲線は下記の材料に関する。

40 曲線21:



(実施例40参照)

曲線22:



曲線 23:

$\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{Mg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}$
(実施例 8 参照)

曲線 24:

$\text{Sr}_{1.9}\text{Eu}_{0.1}\text{Mg}_2\text{Al}_{12}\text{O}_{22}$
(実施例 23 参照)

第 5 図は 5 種の本発明発光材料の相対光束 (LO) (短波紫外放射線による励起) を温度 T の関数として示すグラフである。室温での光束は夫々の材料で 100 に固定した。曲線は夫々下記 10 の材料に関する:

曲線 31:

$\text{Sr}_{7.2}\text{Eu}_{0.8}\text{Mg}_{5.6}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{60}\text{O}_{104}$

曲線 32:

$\text{Ba}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Mg}_{1.5}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{16}\text{O}_{27}$
(実施例 58 参照)

曲線 33:

$\text{Sr}_{7.2}\text{Eu}_{0.8}\text{Mg}_6\text{Al}_{60}\text{O}_{104}$

曲線 34:

$\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{Mg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}$
(実施例 8 参照)

曲線 35:

$\text{Ce}_{0.70}\text{Tb}_{0.30}\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$
(実施例 99 参照)

線図はこれらの材料が著しく好ましい光束の温度依存性を有することを示す。

第 6 図は

$\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{Mg}_{1.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Al}_{16}\text{O}_{27}$
(実施例 54 参照)

のスペクトルエネルギー分布を曲線 41 として、

$\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{Mg}_{1.7}\text{Mn}_{0.3}\text{Al}_{16}\text{O}_{27}$
(実施例 56 参照)

のスペクトルエネルギー分布を曲線 42 として示すものである。短波紫外放射線により励起を行な 35 つた。曲線 42 に対する最大放射エネルギーを

100 で固定した。この図は光束に対するユーロピウム放出帯及びマンガン放出帯の相対的寄与をマンガンとユーロピウム濃度間の比の値の適当な選択により調整することができることを示すものである。前記の相対寄与をほぼ無段階で調整できることを見出した。

第 7 図は短波紫外放射線の励起による実施例 1 の発光材料 ($\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{16}$) のスペクトルエネルギー分布 (曲線 51) を示す。波長 λ を nm で横軸上に、且つ一定波長間隔当りの放射エネルギー E を縦軸上に任意単位 (最大エネルギーを 100 で固定した) で記した。

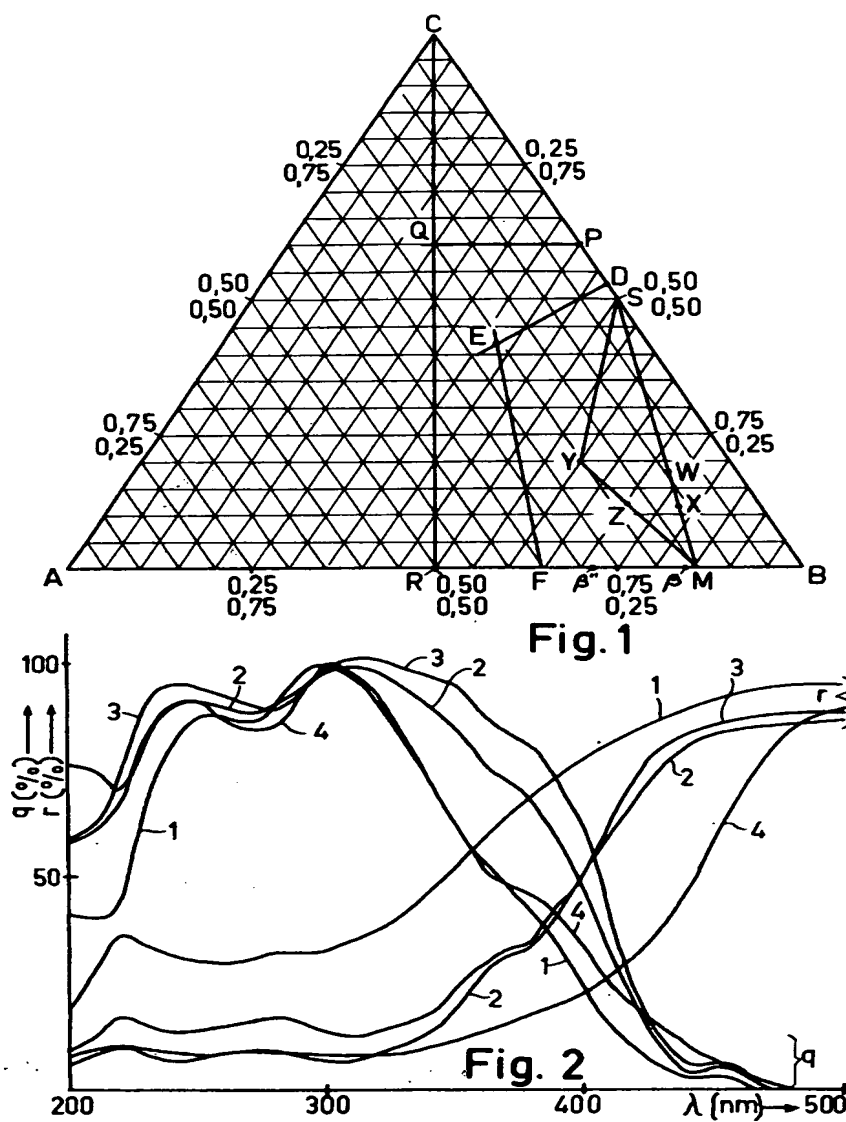
第 8 図において、曲線 61 は同様に実施例 99 の材料 ($\text{Ce}_{0.70}\text{Tb}_{0.30}\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$) のスペクトルエネルギー分布を示す。

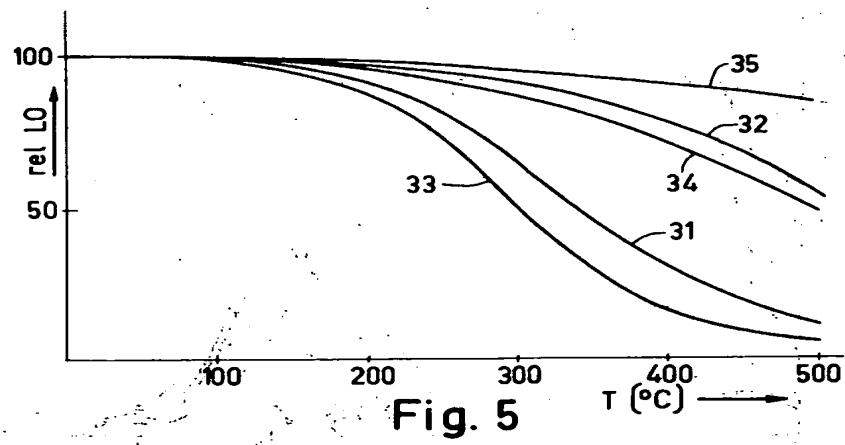
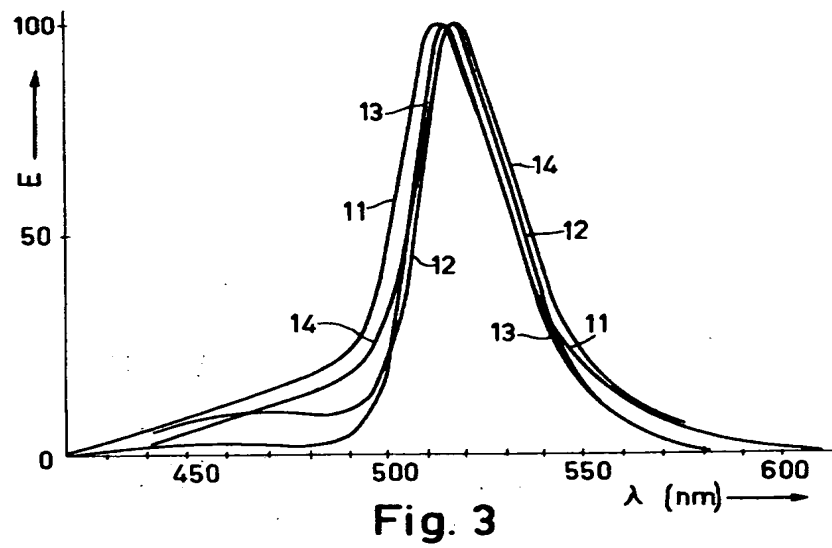
最後の第 9 図は、実施例 7 の材料

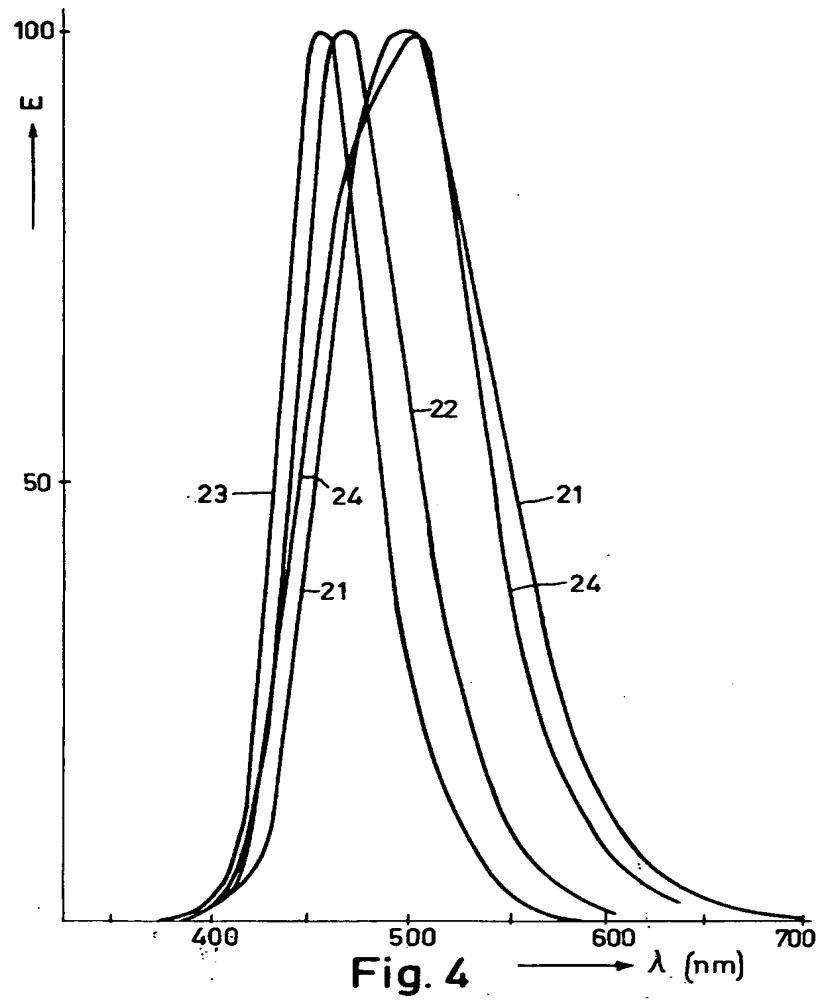
[(Ba, In)MgAl₁₆O₂₇] のスペクトルエネルギー分布を示す。

図面の簡単な説明

20 第 1 図は三元状態図 ABC、第 2 図は 4 種の本発明ユーロピウム及びマンガン活性化発光材料の励起及び反射スペクトルを示す線図、第 3 図は本発明発光材料のエネルギー分布を示す線図、第 4 図は 4 種の本発明発光材料のスペクトルエネルギー分布を示す線図、第 5 図は 5 種の本発明発光材料の光束の変動を温度の関数として示す線図、第 6 図はマンガンとユーロピウム濃度の比で異なつた値を有する本発明ユーロピウム及びマンガン活性化アルミン酸塩のスペクトルエネルギー分布を示す線図、第 7 図は本発明セリウム活性化発光材料のスペクトルエネルギー分布を示す線図、第 8 図は本発明セリウム及びテルビウム活性化発光材料のスペクトルエネルギー分布を示す線図、第 9 図は本発明インジウム活性化発光材料のスペクトルエネルギー分布を示す線図である。







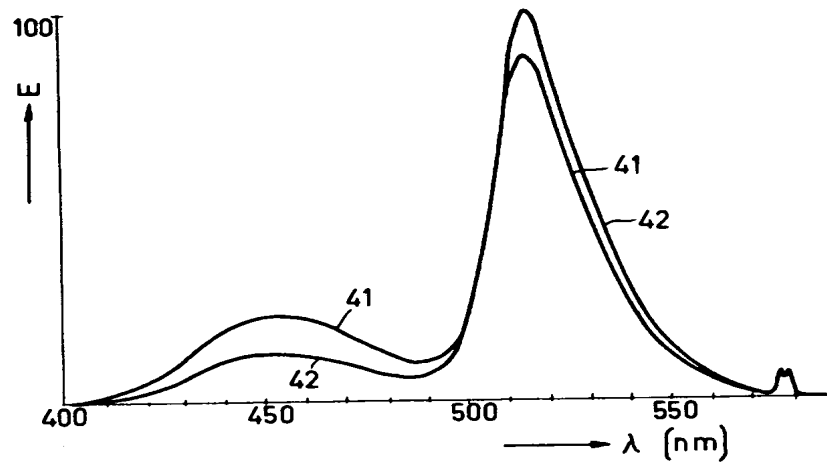


Fig. 6

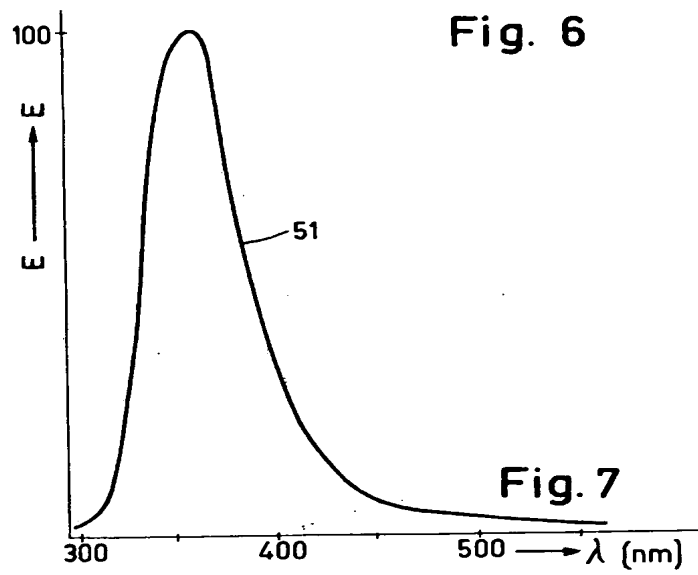
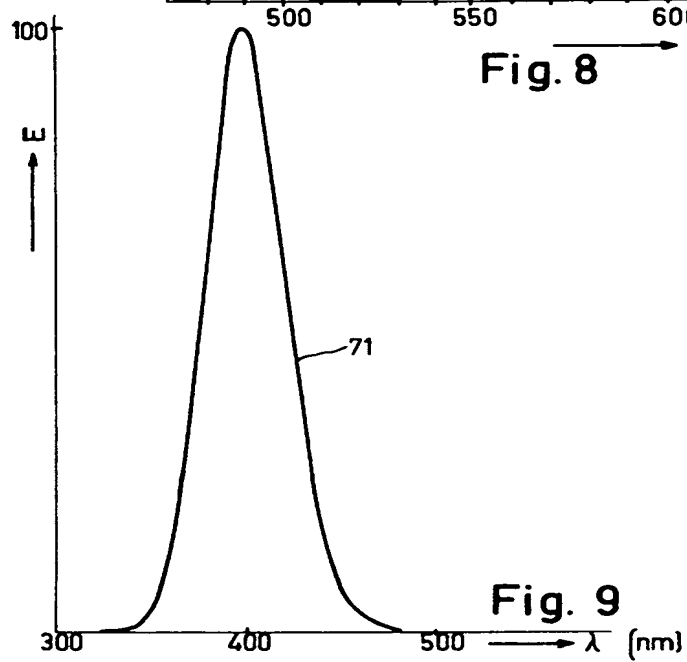
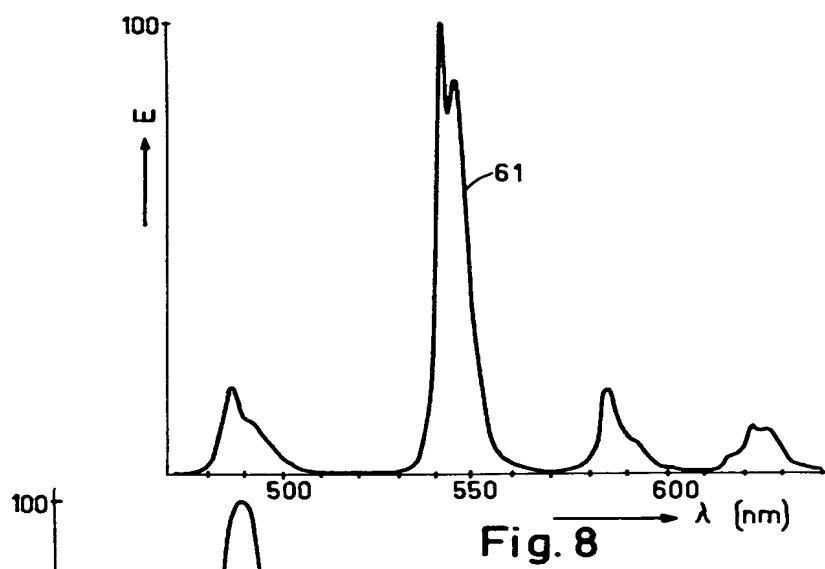


Fig. 7



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.